

534,284

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 27 日 (27.05.2004)

PCT

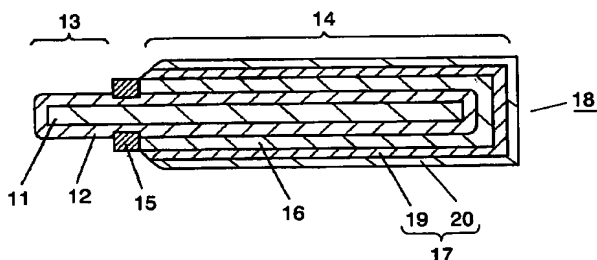
(10) 国際公開番号
WO 2004/044936 A1

- (51) 国際特許分類: H01G 9/04, 9/028, 9/025
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014350
(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 12 日 (12.11.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-329451
2002 年 11 月 13 日 (13.11.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市 大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 細川 知子 (HOSOKAWA, Tomoko) [JP/JP]; 〒572-0022 大阪府 寝屋川市 緑町 1 3-8-2 0 5 Osaka (JP). 竹田 幸史 (TAKEDA, Yukifumi) [JP/JP]; 〒665-0833 兵庫県 宝塚市 鶴の荘 5-9 Hyogo (JP). 只信 一生 (TADANOBU, Kazuo) [JP/JP]; 〒611-0021 京都府 宇治市 宇治半白 1 0 8 Kyoto (JP).
(74) 代理人: 岩橋 文雄, 外 (IWAHASHI, Fumio et al.); 〒571-8501 大阪府 門真市 大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).
(81) 指定国 (国内): CN, SG, US.
添付公開書類:
— 国際調査報告書

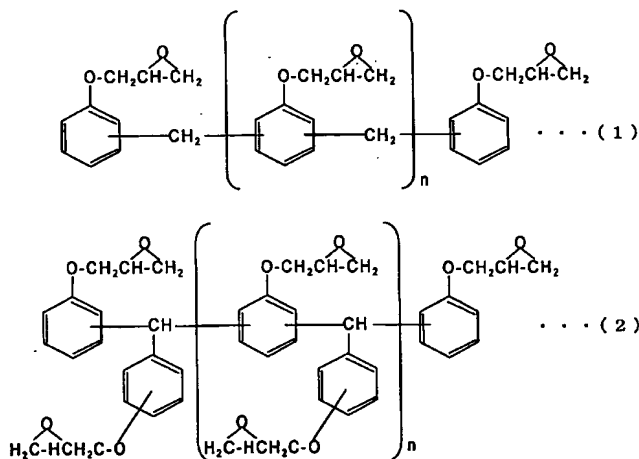
[続葉有]

(54) Title: SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 固体電解コンデンサとその製造方法



(57) Abstract: A solid electrolytic capacitor which comprises a valve metal and, formed on a surface of the metal in this order, a dielectric oxide coating layer, a solid electrolyte layer, and a cathode layer. Part of the cathode layer comprises a silver layer, the silver layer comprising silver particles and at least either of a phenolic novolac type epoxy resin represented by the formula (1) and a trishydroxyphenylmethane type epoxy resin represented by the formula (2). At least 90 wt.% of the silver particles are flaky, and the flaky particles account for 50 to 90 vol.%. This capacitor is satisfactory in ESR characteristics and impedance characteristics in a high-frequency region.



[続葉有]

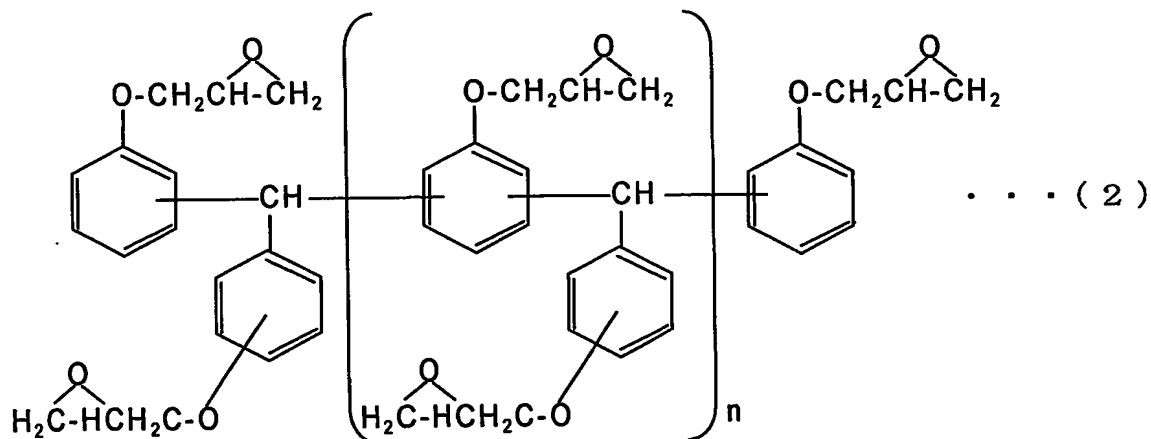
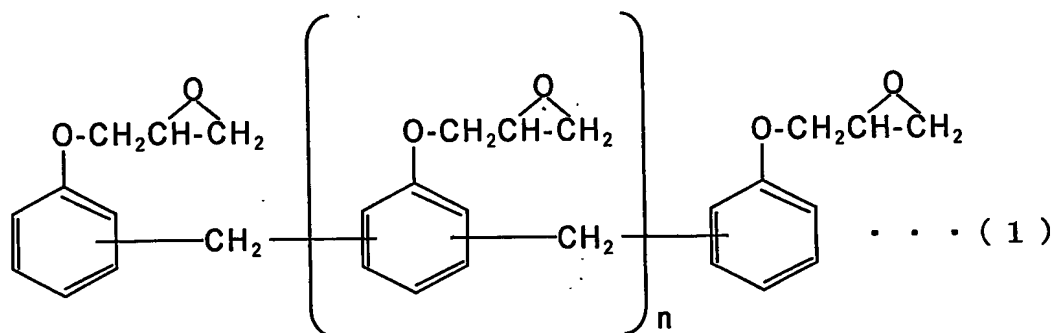
WO 2004/044936 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明の固体電解コンデンサでは、弁作用金属の表面に、誘電体酸化皮膜層と固体電解質層と陰極層とが順次形成されている。そして陰極層の一部が銀層からなり、その銀層が銀粉末と式(1)で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂と式(2)で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂の少なくともいずれかとで構成されている。また銀粉末の90重量%以上はフレーク状であり、その占有体積は50～90%の範囲である。このコンデンサは高周波領域においてESR特性、インピーダンス特性が良好である。



明細書

固体電解コンデンサとその製造方法

5 技術分野

本発明は固体電解コンデンサとその製造方法に関する。

背景技術

最近の電子機器のデジタル化に伴い、そこに使用されるコンデンサも高周波領域においてインピーダンスが低く、小形大容量化したものへの要求が高まっている。この要求に応えるコンデンサとしてはプラスチックフィルムコンデンサ、マイカコンデンサ、積層セラミックコンデンサ等が用いられている。その他にアルミニウム電解コンデンサや、アルミニウム固体電解コンデンサ、タンタル固体電解コンデンサなどが用いられている。

アルミニウム電解コンデンサは、エッチングを施した陽・陰極アルミニウム箔を、セパレータを介して巻き取り、液体の電解質を用いている。アルミニウム固体電解コンデンサ、タンタル固体電解コンデンサは高周波領域でのコンデンサ特性の改良を目的としている。その電解質は、ピロール、チオフェン誘導体などの重合性モノマーを重合した導電性高分子またはマンガン酸化物等の固体電解質からなる。このような固体電解コンデンサが開発され商品化されている。

固体電解コンデンサに用いられるコンデンサ素子は図6A、Bに示す構成を有している。図6Aはコンデンサ素子の斜視図であり、図6BはそのC-C'線断面図である。弁作用金属31は、エッチング処理により粗面化されて、その表面に陽極酸化皮膜（以下、皮膜）32を有する。皮膜32上に設置された絶縁テープ33は、弁作用金属31を陽極引き出し部31Aとコンデンサ素子部31Bとに区分している。コンデンサ素子部31Bの皮膜32の表面には、導電性高分子からなる固体電解質層34とカーボン層、銀ペースト

層からなる導電体層 3 5 が順次形成されている。このようにしてコンデンサ素子 3 6 が構成されている。

陽極引き出し部 3 1 A と導電体層 3 5 には、それぞれ陽極端子、陰極端子が接続（図示せず）される。そしてコンデンサ素子 3 6 全体を外装樹脂（図示せず）がモールド成形により被覆して固体電解コンデンサが得られる。

固体電解質層 3 4 を形成する方法として、電解酸化重合法と、化学酸化重合法とが知られている。電解酸化重合法では、皮膜 3 2 上に予め二酸化マンガン層を形成し、その二酸化マンガン層上に固体電解質層 3 4 を形成する。化学酸化重合法の場合には皮膜 3 2 上に直接固体電解質層 3 4 を形成する。

また、カーボン層や銀ペースト層は、一般的に市販されている各ペーストを塗布し、乾燥させて形成される。

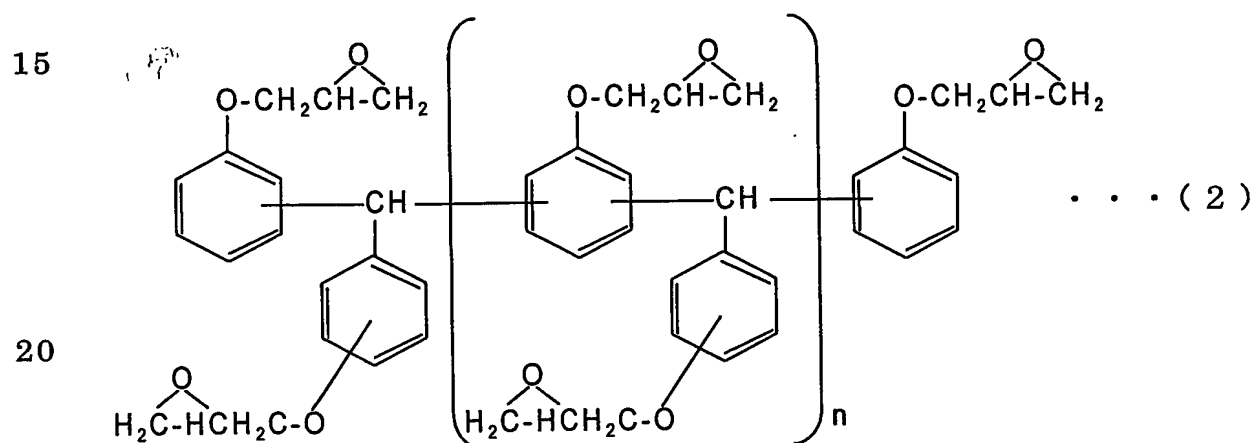
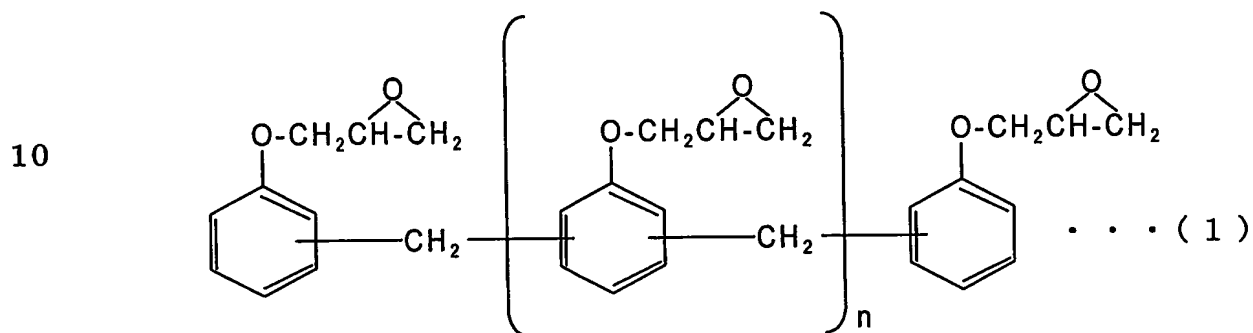
なお、この出願の発明に関連する先行技術文献情報としては、例えば、特開平 0 5 - 1 5 9 9 8 7 号公報が知られている。

上記従来の固体電解コンデンサの特性は、固体電解質層 3 4 の表面に形成されるカーボン層、銀ペースト層からなる導電体層 3 5 に大きく影響される。特に銀ペースト層の銀粉末材料とその粒子形状、樹脂材料と銀粉末との比率などがコンデンサ特性の等価直列抵抗（以下、E S R と記す）に影響する。

しかしながら、銀粉末材料とその粒子形状、銀粉末と一般に市販されているエポキシ樹脂（ビスフェノール A とエピクロルヒドリンとの反応物）との比率を最適化するだけでは、電子機器のデジタル化に伴う高周波領域におけるコンデンサ特性を満足するコンデンサは得られない。

また、固体電解質層 3 4 の表面状態により、固体電解質層 3 4 とカーボン層、銀ペースト層との界面抵抗が高くなり、コンデンサの E S R が高くなる。

本発明による固体電解コンデンサでは、弁作用金属の表面に、誘電体酸化皮膜層と固体電解質層と陰極層とが順次形成されている。陰極層の一部は銀層からなり、その銀層が銀粉末と式(1)で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂と式(2)で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂の少なくともいずれかと構成されている。銀粉末の90重量%以上はフレーク状であり、その占有体積は50～90%の範囲である。



図面の簡単な説明

図1は本発明の実施の形態における固体電解コンデンサのコンデンサ素子の構成を表す断面図である。

図2は本発明の実施の形態1における銀層に含まれるフレーク状銀粉末の占有体積と固体電解コンデンサのESR特性とを表す特性図である。

図3は本発明の実施の形態1における銀層に含まれるフレーク状銀粉末と球状粉末との比率と固体電解コンデンサのESR特性とを

表す特性図である。

図 4 は本発明の実施の形態 2 における銀層の硬化温度と固体電解コンデンサの ESR 特性とを表す特性図である。

図 5 は本発明の実施の形態 2 における銀ペーストの熱処理温度による銀層の硬化応力を表す特性図である。

図 6 A は従来の固体電解コンデンサにおけるコンデンサ素子の構成を表す斜視図である。

図 6 B は図 6 A のコンデンサ素子の断面図である。

10 発明を実施するための好ましい形態

以下、具体的な実施の形態について説明する。なお、各実施の形態において同様の構成をなすものには同じ符号を付して説明し、詳細な説明は省略する。

(実施の形態 1)

15 図 1 は本発明の実施の形態 1 における固体電解コンデンサのコンデンサ素子の構成を示す断面図である。アルミニウムからなる箔 11 の表面は粗面化され、その上に誘電体酸化皮膜層（以下、皮膜）12 が形成されている。絶縁帯層 15 は、箔 11 を陽極部 13 と陰極部 14 とに区分している。陰極部 14 には固体電解質層 16 と陰極層 17 とが順次形成され、コンデンサ素子 18 を構成している。
20 なお、固体電解質層 16 は一層でも、二層以上でも構わない。陰極層 17 はカーボン層 19 と銀層 20 とからなる。

陽極部 13、陰極層 17 にはそれぞれ外部接続用端子（図示せず）が接続される。外装樹脂（図示せず）は、それぞれの外部接続用端子の一部が露出する状態でコンデンサ素子 18 を被覆する。このようにして固体電解コンデンサが得られる。

より具体的には以下のようにして固体電解コンデンサを構成する。サンプル群 1 ではまず、厚さ 100 μm の箔 11 の表面を電気化学的にエッチング処理することにより粗面化する。次に、粗面化された箔 11 を 3% アジピン酸アンモニウム水溶液に浸漬して印加電圧
30

1 2 V、水溶液温度 70℃で 60 分間の条件で陽極酸化する。これにより皮膜 1 2 を形成する。

次に、皮膜 1 2 が形成された箔 1 1 を幅 6 mm の帯状に加工し、帯状の箔 1 1 の表面を陽極部 1 3 と陰極部 1 4 とに区分するために
5 ポリイミド樹脂テープからなる絶縁帯層 1 5 を貼付する。

次に、陰極部 1 4 を櫛形状にプレス成形し、櫛形状に成形された箔 1 1 の断面部を化成処理して皮膜 1 2 を形成する。化成処理はアルミ電解コンデンサの電極箔の化成処理と同様な方法により行う。

次に、陰極部 1 4 を硝酸マンガン 30% 水溶液に浸漬し、自然乾
10 燥させた後、300℃・10 分間の条件で熱分解処理を行うことによって、固体電解質層の一部となる導電層（図示せず）としてマンガン酸化物層を形成する。

次に、固体電解質形成用重合液を作製する。まずピロールモノマー 0.5 mol/L とプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム 0.1 mol/L とをあらかじめ混合する。この混合液に、溶媒である水と pH 調整剤であるプロピルリン酸エステルとを添加し pH を 2 に調整する。この重合液中に陰極部 1 4 を浸漬し、重合開始用電極を陰極部 1 4 の表面に近接させて電解酸化重合させ、導電層の表面に導電性高分子からなる固体電解質層 1 6 を形成する。
15

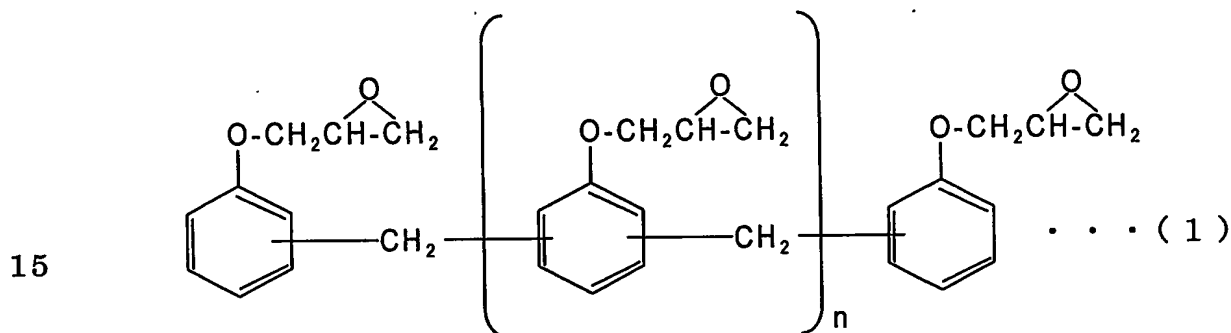
その後、コロイダルカーボン懸濁液を塗布、乾燥することによってカーボン層 1 9 を形成し、銀ペーストを塗布乾燥することによって銀層 2 0 を形成して陰極層 1 7 とする。なお、銀層 2 0 は銀ペーストを浸漬により塗布し、200℃で 10 分間熱処理して形成する。
20

次に、陽極部 1 3 を確保するように帯状の箔 1 1 を打ち抜いて、
25 コンデンサ素子 1 8 を得る。

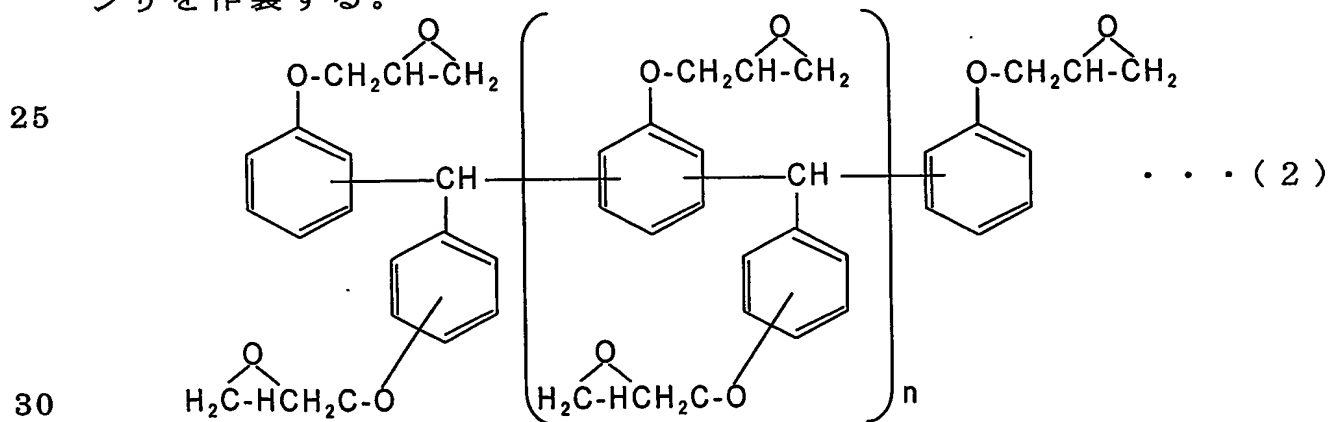
次に、コンデンサ素子 1 8 を積層し、積層されたコンデンサ素子 1 8 の陽極部 1 3 に外部接続用端子を接続し、また、陰極層 1 7 にも外部接続用端子を接続して、夫々の外部接続用端子の一部が露出するようにエポキシ樹脂等の外装樹脂で被覆して固体電解コンデン
30 サが得られる。この固体電解コンデンサの定格は 6.3 V、10 μ

Fである。

ここで、銀層20を形成する銀ペーストは、粒子径0.1～30
 μm の分布範囲（平均粒子径4 μm ）を有し、その粒子の縦横の比
 率が1:2～1:10の分布範囲のフレーク状銀粉末を含む。また、
 5 この銀ペーストは、式（1）で示されるフェノールノボラック型エ
 ポキシ樹脂と、硬化剤であるヒドロキシノジグリシジルエーテルと、
 希釈剤であるエチレングリコールモノブチルエーテルを含む。これ
 らの材料を混合する際、銀層20における銀粉末の占有体積が40、
 50、60、70、80、90、95%になるように銀粉末とフェ
 10 ノールノボラック型エポキシ樹脂の配合比を変える。



次にサンプル群2について説明する。サンプル群1では銀層20
 を形成する銀ペーストにフェノールノボラック型エポキシ樹脂を用
 いるが、サンプル群2ではフェノールノボラック型エポキシ樹脂の
 20 代わりに、式（2）で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型
 エポキシ樹脂を用いる。これ以外はサンプル群1と同様にして銀層
 20におけるフレーク状銀粉末の占有体積を変えて固体電解コンデ
 ンサを作製する。



次にサンプル群 3 について説明する。サンプル群 3 では、銀層 20 を形成する銀ペーストに、上記の式 (1) フェノールノボラック型エポキシ樹脂と、式 (2) で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂とを 50 : 50 の配合比で用いる。それ以外はサンプル群 1 と同様にして銀層のフレーク状銀粉末の占有体積を変えて固体電解コンデンサを作製する。

なお、銀ペーストは、式 (1)、(2) で示されたエポキシ樹脂の他に、硬化剤および希釈剤等を含む。また、必要に応じて硬化促進剤やカップリング剤を用いることもできる。硬化剤としてはヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヒドロフタル酸無水物、ノボラック型フェノール樹脂等のポリフェノール類、イミダゾール、ジシアンジアミド等のアミン系化合物が用いられ、希釈剤としてはアルコール系溶剤、セルソルブ系溶剤、カルピトール系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤等を用いることができる。

15 以上のようにして構成したサンプル群 1 ~ 3 による固体電解コンデンサの製造直後の、100 kHz で測定した ESR 特性を図 2 に示す。なおサンプル群 1 におけるフェノールノボラック型エポキシ樹脂の代わりに、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂を用いて作製した固体電解コンデンサを比較例群とし、同図にその特性を示す。

20 図 2 から明らかなように、銀層 20 におけるフレーク状銀粉末の占有体積が 50 ~ 90 % であるサンプル群 1 ~ 3 による固体電解コンデンサは ESR 特性が優れ、100 mΩ 以下である。一方、占有体積が 50 % 未満および 90 % を超えたものは ESR 特性が悪い。これは、銀層 20 におけるフレーク状銀粉末の占有体積が 50 % 未満では、銀層 20 の抵抗値が高くなり、90 % を超えると固体電解質層 16 との接着力が低下するためである。

一方、比較例群の固体電解コンデンサは銀層におけるフレーク状銀粉末の占有体積が 80 ~ 90 % で ESR 特性が向上するものの、サンプル群 1 ~ 3 による固体電解コンデンサの ESR 特性に劣る。

30 式 (1) で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂や式 (2)

で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂は従来のエポキシ樹脂に比べて複数個の反応基を有する。そのため、樹脂硬化時の応力が大きく、フレーク状銀粉末との接触圧力が高まる。これにより、銀層 20 の抵抗値が低減され、固体電解質層 16 や陰極層 17 の他の部分と銀層 20 との接着性が向上する。

次に、銀ペーストにフレーク状銀粉末と球状銀粉末との混合物を用いて、その比率は 80 : 20、85 : 15、90 : 10、95 : 5、100 : 0 とする。それ以外はサンプル群 1 と同様にしてサンプル群 4 の固体電解コンデンサを作製する。ここで 100 : 0 の場合はサンプル群 1 と同じである。なお、銀層 20 におけるの銀粉末の占有体積は 80 % とする。また、球状銀粉末の平均粒径は 4 μm である。

サンプル群 4 の固体電解コンデンサを製造直後に 100 kHz で測定した ESR 特性を図 3 に示す。

図 3 から明らかなように、フレーク状銀粉末が 90 重量 % 以上になることにより固体電解コンデンサの ESR 特性が 100 m Ω 以下に低減される。フレーク状銀粉末が 90 重量 % 未満になると銀層 20 の抵抗値が高くなり、ESR が高くなる。

以上のように、銀層 20 が式 (1)、(2) のエポキシ樹脂を含み、銀粉末中のフレーク状銀粉末を 90 重量 % 以上とし、フレーク状銀粉末の占有体積を 50 ~ 90 % とすることで、ESR 特性やインピーダンス特性に優れた固体電解コンデンサが得られる。

なお、フレーク状銀粉末は粒子径 0.1 ~ 30 μm の分布範囲で平均粒子径が 4 μm のものを用いたが、平均粒子径 1 ~ 10 μm の範囲内であれば同等の効果が得られる。さらに好ましくは平均粒子径 3 ~ 8 μm の範囲である。銀層 20 のフレーク状銀粉末の粒子径が 0.1 ~ 30 μm の分布範囲から外れると銀粉末の凝集体を形成したり、銀粉末どうしの接触が悪くなったりして銀層 20 の抵抗値が増加する。

なお、銀粉末のフレーク状の形状が厚さに対して扁平部長手方向

の長さを2～10倍とすることが好ましい。この範囲のフレーク状銀粉末を用いることにより、銀層20の抵抗値がさらに低くなる。フレーク状の形状が厚さに対して扁平部長手方向の長さを2倍未満にすると銀粉末どうしが点接触して銀層20の抵抗値が高くなる。

- 5 10倍を超えると銀ペースト中での混合が不均一になり、銀層20としての接着強度も弱くなり、銀層20全体の抵抗値が高くなる。

なお、本実施の形態では、陰極層17を銀層20とカーボン層19とで構成している。カーボン層19には粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下のカーボンを用いるのが好ましい。また、陰極層17を銀層20のみで構成してもよい。

(実施の形態2)

- 実施の形態2では、銀層20のフレーク状銀粉末の占有体積が80%の銀ペーストを用い、銀層20を形成した後、 $160\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲で 10°C 刻みに設定して熱処理する。それ以外は実施の形態15 1のサンプル群1と同様にしてサンプル群5の固体電解コンデンサを作製する。熱処理温度 200°C の場合がサンプル群1に相当する。

本実施の形態による固体電解コンデンサの製造直後と高温無負荷(105°C 500時間)放置後の、 100kHz で測定したESR特性を図4に示す。また、銀ペーストの硬化応力を測定した結果20 図5に示す。硬化応力とは、銀ペーストを塗布し、熱処理したときの硬化時の収縮応力を意味する。この硬化応力の測定は、一定厚みのカバーガラスに銀ペーストを塗布し、熱処理して、そのカバーガラスの反りから計算により求める。

- 図4から明らかなように、銀層20の熱処理温度が $180\sim 230^{\circ}\text{C}$ の範囲においては製造直後、高温無負荷放置後ともESR特性25 が低く、この範囲を外れるとESR特性は上昇する。

また、図5から明らかなように、銀ペーストの硬化応力は熱処理温度に依存する。 180°C より低い温度で熱処理した場合、硬化応力が $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 未満で低く、フレーク状銀粉末とエポキシ樹脂との接着性が弱い。このためESR特性が悪い。一方、 230°C 30

を超えると硬化応力は 300 kg/cm^2 を超えて高くなるが、形成された銀層 20 に亀裂が発生したり、高温放置時に銀層 20 が剥離したりするため ESR は高くなる。なお、詳細な検討により、硬化応力が 50 kg/cm^2 以上 300 kg/cm^2 以下で ESR 特性が良好になることが確認されている。

従って、フレーク状銀粉末をエポキシ樹脂で接着して接触抵抗を低くし、かつ銀層 20 の抵抗値を低くするには、熱処理温度を $180 \sim 230^\circ\text{C}$ の範囲にするのが好ましい。

(実施の形態 3)

- 10 まず実施の形態 3 のサンプル 6 について説明する。サンプル 6 ではまず、可溶性アニリン 5 % 水溶液に陰極部 14 を浸漬し自然乾燥させた後、 200°C で 5 分間熱処理を行う。これにより、固体電解質層の一部となる導電性高分子層（図示せず）を形成する。この高分子層は実施の形態 1 のサンプル群 1 におけるマンガン酸化物層に
- 15 相当する。次に、ピロールモノマー 0.2 mol/L とナフタレンスルホン酸誘導体 0.1 mol/L とを、水とプロピルアルコールとの混合溶媒に溶解した固体電解質形成用重合液を作製する。この重合液中で重合開始用電極を陰極部 14 の表面に近接させ、重合電圧 1.5 V で電解重合を行う。このようにして、平均表面粗さ $3.8 \mu\text{m}$ の固体電解質層 16 を形成する。これ以外は実施の形態 1 におけるサンプル群 1 と同様にして固体電解コンデンサを作製する。

- 次にサンプル 7 について説明する。サンプル 7 ではサンプル群 1 の重合液の代わりに、チオフェンモノマー 0.05 mol/L とナフタレンスルホン酸誘導体 0.03 mol/L とを、水とエタノールとの混合溶媒に溶解した固体電解質形成用重合液を作製する。この重合液中で重合開始用電極を陰極部 14 の表面に近接させ、重合電圧 1.5 V で電解重合を行う。これ以外はサンプル群 1 と同様にして固体電解コンデンサを作製する。サンプル 7 は平均表面粗さ $0.1 \mu\text{m}$ の固体電解質層 16 を有する。

- 30 次にサンプル 8 について説明する。サンプル 8 ではサンプル 7 の

重合液の代わりに、エチレンジオキシチオフェンモノマー 0.1 mol/L とナフタレンスルホン酸誘導体 0.05 mol/L とを、水とプロピルアルコールとの混合溶媒に溶解した固体電解質形成用重合液を作製する。この重合液中で重合開始用電極を陰極部 14 の表面に近接させ、重合電圧 4 V で電解重合を行う。それ以外はサンプル 7 と同様にして固体電解コンデンサを作製する。サンプル 8 は平均表面粗さ 30.0 μm の固体電解質層 16 を有する。

次にサンプル 9 について説明する。サンプル 9 では平均表面粗さ 2.1 μm の固体電解質層 16 を以下のようにして形成する。硝酸マンガン 30% 水溶液に陰極部 14 を浸漬し自然乾燥させた後 300 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間熱分解処理を行う工程を 15 回繰り返す。これによりマンガン (Mn) 酸化物層を形成し、固体電解質層 16 とする。これ以外は実施の形態 1 のサンプル群 1 と同様にして固体電解コンデンサを作製する。

次にサンプル 10 について説明する。サンプル 10 ではサンプル 6 と同様にして平均表面粗さ 3.5 μm の固体電解質層 16 を形成する。その際、まず可溶性アニリン 5% 水溶液に陰極部 14 を浸漬し自然乾燥させた後、210 $^{\circ}\text{C}$ で 3 分間熱処理を行う。これにより、固体電解質層の一部となる導電性高分子層 (図示せず) を形成する。その後の電解重合には、ピロールモノマー 0.1 mol/L とナフタレンスルホン酸誘導体 0.1 mol/L とを、水とプロピルアルコールとの混合溶媒に溶解した固体電解質形成用重合液を用いる。これ以外はサンプル 6 と同様にして固体電解コンデンサを作製する。

次にサンプル 11 について説明する。サンプル 11 では平均表面粗さ 32.5 μm の固体電解質層 16 を以下のようにして形成する。まず、サンプル 10 と同様にして固体電解質層の一部となる導電性高分子層 (図示せず) を形成する。これ以外はサンプル 8 と同様にして固体電解コンデンサを作製する。

次にサンプル 12 について説明する。サンプル 12 では平均表面粗さ 12.5 μm の固体電解質層 16 を以下のようにして形成する。

まずバインダー成分を含むポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホン酸 1.0%とスルホン化ポリアニリン 1.0%との水-アルコール混合溶液中に陰極部 14 を浸漬して引き上げる。その後、150℃で5分間乾燥処理を行い、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートの層を形成する。続いて複素環式モノマーであるエチレンジオキシチオフェン溶液に陰極部 14 を浸漬して引き上げる。この溶液は、複素環式モノマーであるエチレンジオキシチオフェンを1部と、酸化剤であるp-トルエンスルホン酸第二鉄2部と、重合溶剤であるn-ブタノール4部と、を含む混合溶液である。その後、85℃で60分間放置することにより化学重合性導電性高分子であるポリエチレンジオキシチオフェンからなる固体電解質層 16 を形成する。これ以外は実施の形態 1 のサンプル群 1 と同様にして固体電解コンデンサを作製する。

なお、サンプル 6 ～ 12 において、銀層 20 にはフレーク状銀粉末の占有体積が 80% になる銀ペーストを用いる。

サンプル 6 ～ 12 における固体電解質層の構成を表 1 にまとめて示す。

表 1

	固体電解質層
サンプル 6	ポリアニリン／ポリピロール
サンプル 7	Mn 酸化物／ポリチオフェン
サンプル 8	Mn 酸化物／ポリエチレンジオキシチオフェン
サンプル 9	Mn 酸化物
サンプル 10	ポリアニリン／ポリピロール
サンプル 11	ポリアニリン／ポリエチレンジオキシチオフェン
サンプル 12	ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネート／ポリエチレンジオキシチオフェン

上記サンプル 6 ～ 12 の固体電解コンデンサの初期値と高温無負荷放置試験（105℃ 500時間）後の、100kHzで測定したESR特性を表 2 に示す。

表 2

	E S R 特性 (m Ω)		固体電解質層の平均表面粗さ (μ m)
	製造直後	高温放置後	
サンプル 6	3 5	5 2	3 . 8
サンプル 7	4 8	6 6	0 . 1
サンプル 8	4 7	6 9	3 0 . 0
サンプル 9	5 3	7 3	2 . 1
サンプル 1 0	4 9	7 1	3 . 5
サンプル 1 1	8 9	1 0 6	3 2 . 5
サンプル 1 2	5 6	8 3	1 2 . 5

表 2 から明らかなように、固体電解質層 1 6 に、ピロール以外にチオフェン、アニリン、フランおよびそれらの誘導体やマンガ酸化物を
5 用いても、実施の形態 1 と同等の E S R 特性が得られる。このような材料を固体電解質層 1 6 に用いることにより、E S R 特性、インピーダンス特性に優れた固体電解コンデンサが得られる。

また、固体電解質層 1 6 の平均表面粗さを 0 . 1 μ m 以上 3 0 μ m 以下にすることにより、固体電解質層 1 6 と銀層 2 0 との接触面積が増加し界面抵抗が低減されるため E S R 特性、インピー
10 ンス特性が向上する。

なお、実施の形態では陽極として弁作用金属にアルミニウムを使用した固体電解コンデンサについて説明した。しかし、タンタル、ニオブ、チタン等の外表面に酸化皮膜を有する他の弁作用金属を用
15 いても同様の効果が得られる。

産業上の利用可能性

本発明の固体電解コンデンサでは、弁作用金属の表面に、誘電体酸化皮膜層と固体電解質層と陰極層とが順次形成されている。そして陰極層の一部が銀層からなる、その銀層が銀粉末と既述した式
20 (1) で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂と既述した式(2) で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂の少なくともいずれかとで構成されている。また銀粉末の 9 0 重

量%以上はフレーク状であり、その占有体積は50～90%の範囲である。式(1)で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂や式(2)で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂は従来のエポキシ樹脂に比べて硬化時の収縮性に優れている。

- 5 そのため、フレーク状銀粉末との接触圧力が高まり、銀層の抵抗値が低減される。また、上記のエポキシ樹脂は複数個の反応基を有することから固体電解質層や陰極層の他の部分との接着性が向上する。そのため、ESR特性、インピーダンス特性に優れた固体電解コンデンサが得られる。このように、本発明は固体電解コンデンサとそ
- 10 の製造方法に関し、電子機器のデジタル化に伴って要求される小形大容量な固体電解コンデンサのインピーダンスを高周波領域において低くする。

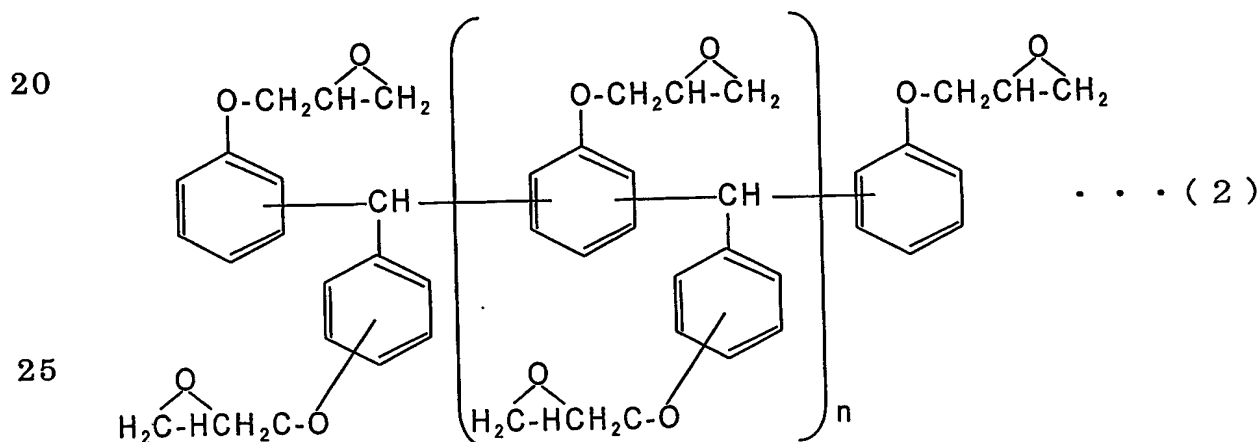
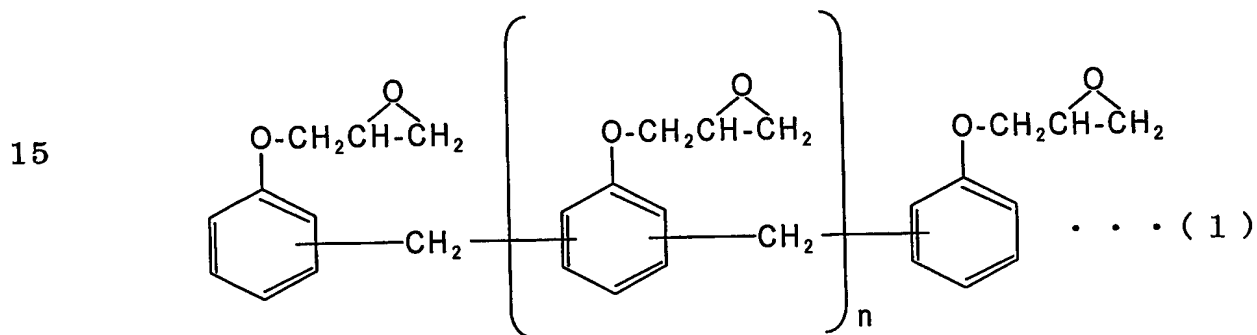
請求の範囲

1. 弁作用金属と、

前記弁作用金属の表面に設けられた誘電体酸化皮膜層と、

5 前記誘電体酸化皮膜層の表面に設けられた固体電解質層と、

前記固体電解質層の表面に設けられ、銀粉末と、式(1)で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂と式(2)で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂との少なくともいずれかとを含み、前記銀粉末の90重量%以上はフレーク状であり、前記銀粉末のフレーク状成分の占有体積が50%以上90%以下である銀層を含む陰極層と、を備えた、
10 固体電解コンデンサ。



2. 前記銀粉末のフレーク状成分の粒子径が0.1 μm以上30 μm以下であり、前記銀粉末のフレーク状成分の粒子において扁平
30 部長手方向の長さが厚さに対して2倍以上10倍以下である、

請求項 1 記載の固体電解コンデンサ。

3. 前記固体電解質層の平均表面粗さが、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下である、

5 請求項 1 記載の固体電解コンデンサ。

4. 前記固体電解質層が、ピロール、チオフェン、アニリン、フランとそれらの誘導体とのいずれかを基本骨格とした導電性高分子と、マンガン酸化物とのいずれかを含み、

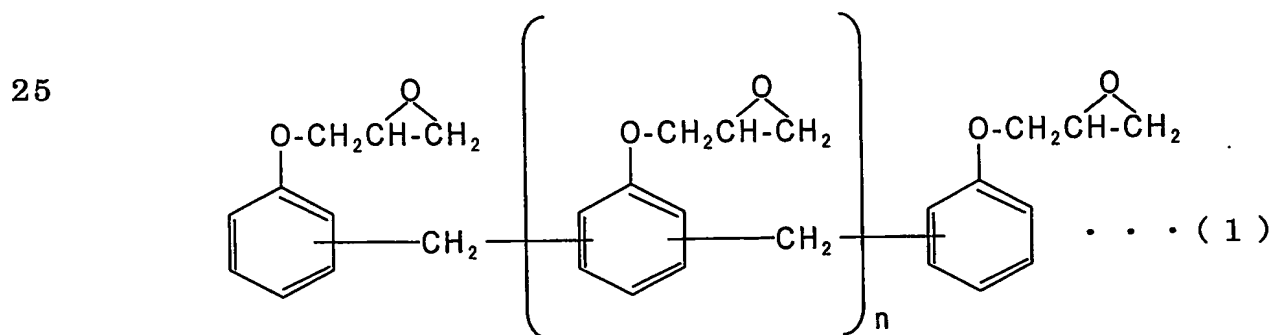
10 請求項 1 記載の固体電解コンデンサ。

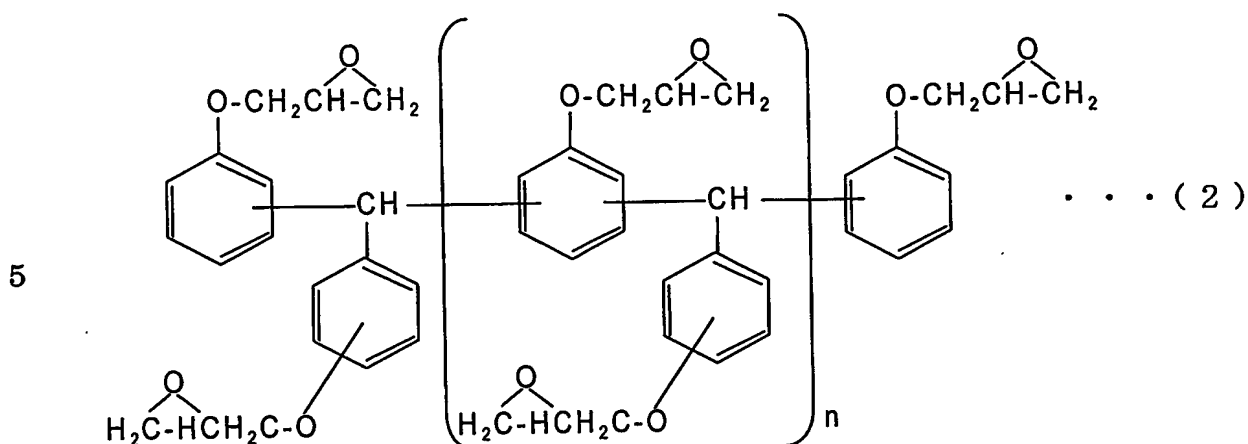
5. 弁作用金属の表面に誘電体酸化皮膜層を形成するステップと、前記誘電体酸化皮膜層の表面に固体電解質層とを形成するステップと、

15 前記固体電解質層の表面に、銀層を含む陰極層を形成するステップとを備え、

前記銀層を、銀粉末と、式(1)で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂と式(2)で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂との少なくともいずれかを混合した銀ペーストにより形成し、前記銀粉末の90重量%以上はフレーク状であり、前記銀層における前記銀粉末のフレーク状成分の占有体積が50%以上90%以下である、

固体電解コンデンサの製造方法。





- 10 6. 前記銀粉末のフレーク状成分の粒子径が0.1 μm 以上30 μm 以下であり、前記銀粉末のフレーク状成分の粒子において扁平部長手方向の長さが厚さに対して2倍以上10倍以下である、

請求項 5 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

- 15 7. 前記陰極層を形成するステップにおいて、前記銀ペーストを
180℃以上230℃以下の温度で熱処理し、前記銀層の硬化応力
を50kg/cm²以上300kg/cm²以下にする、

請求項 5 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

1/5

FIG. 1

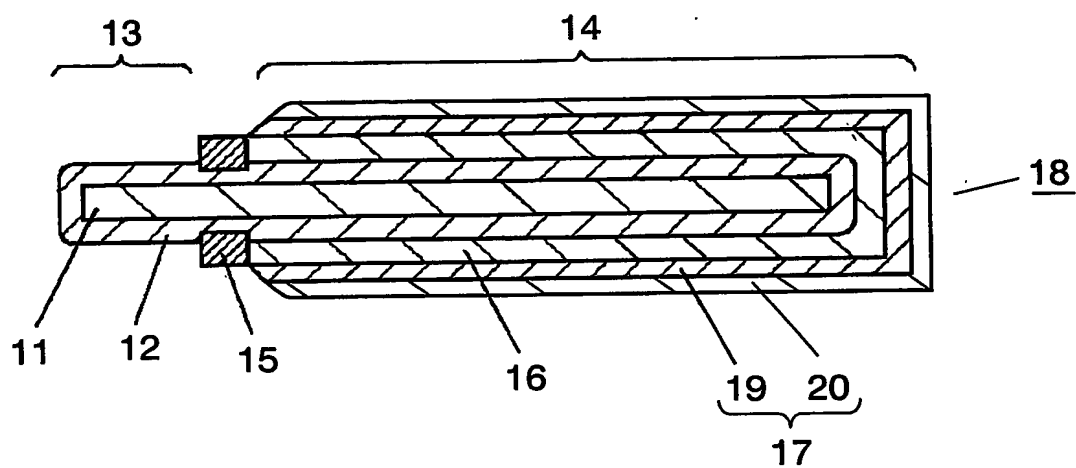
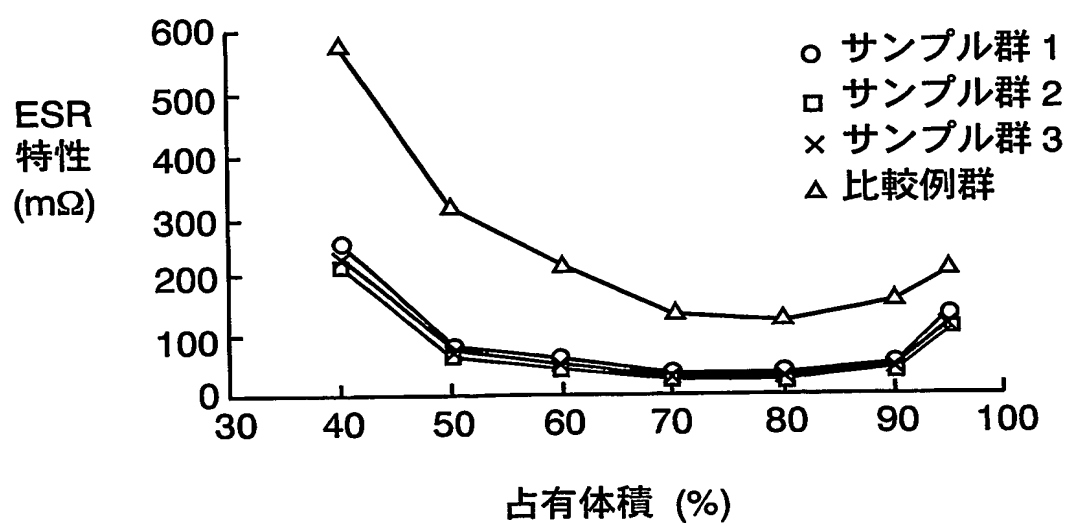


FIG. 2



2/5

FIG. 3

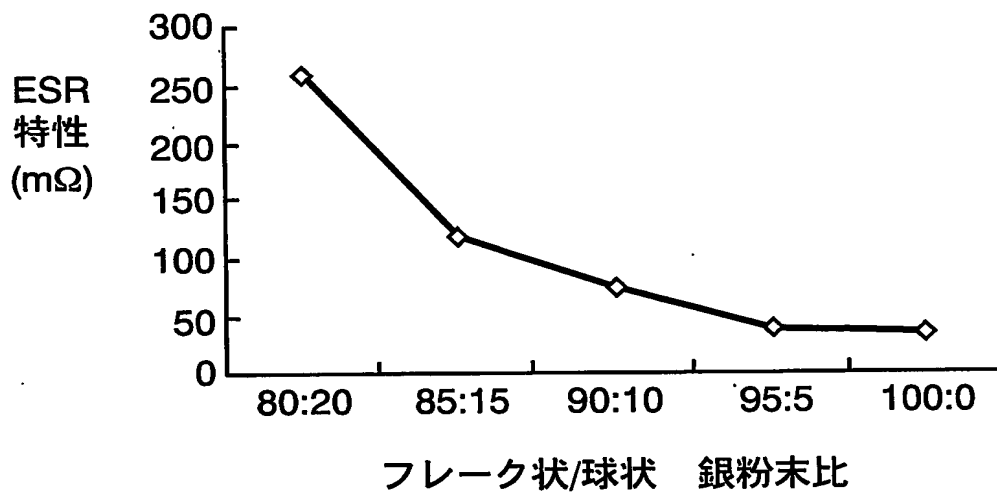
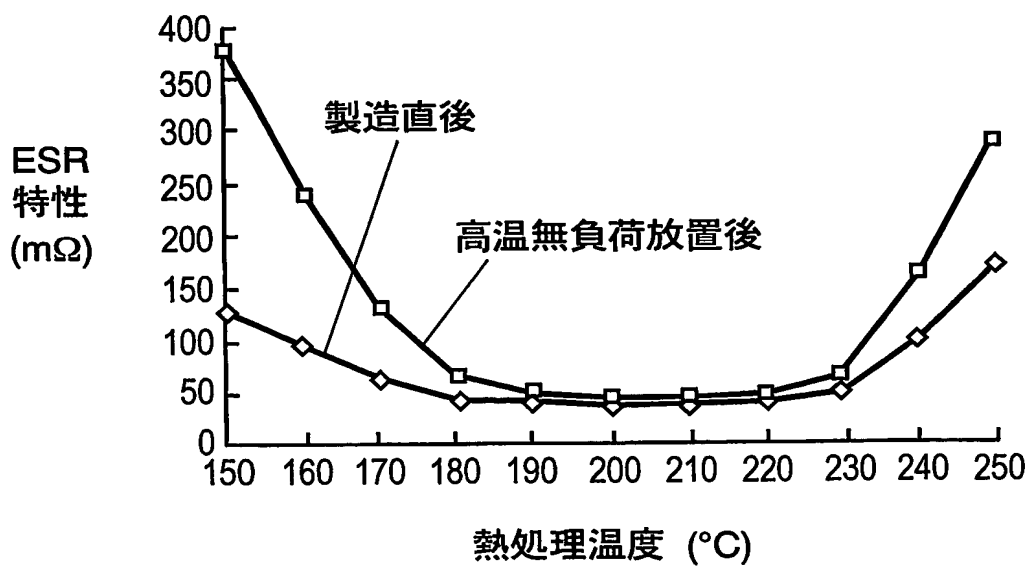
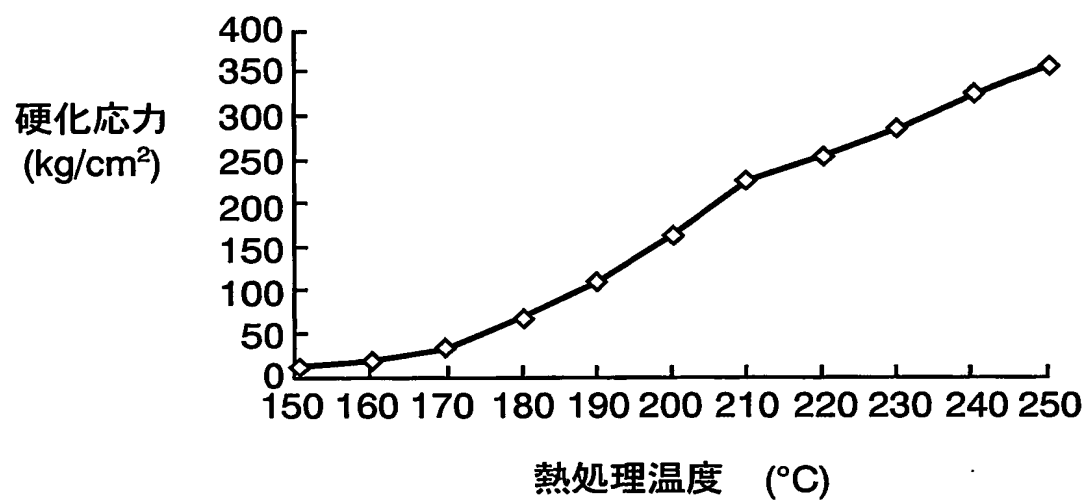


FIG. 4



3/5

FIG. 5



4/5

FIG. 6A

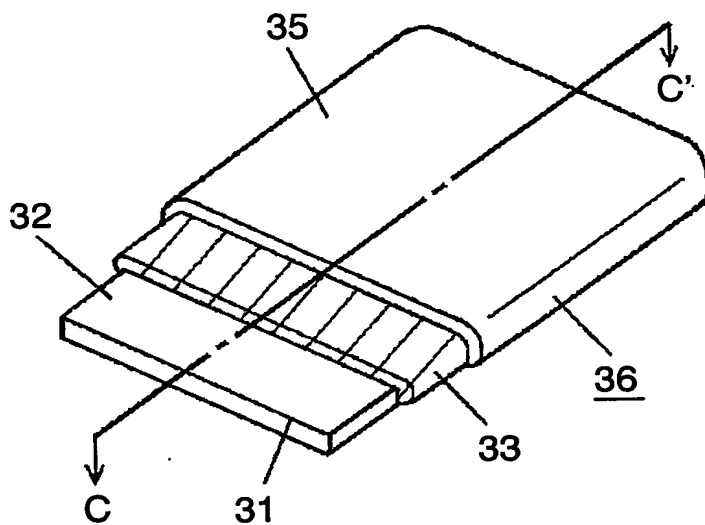
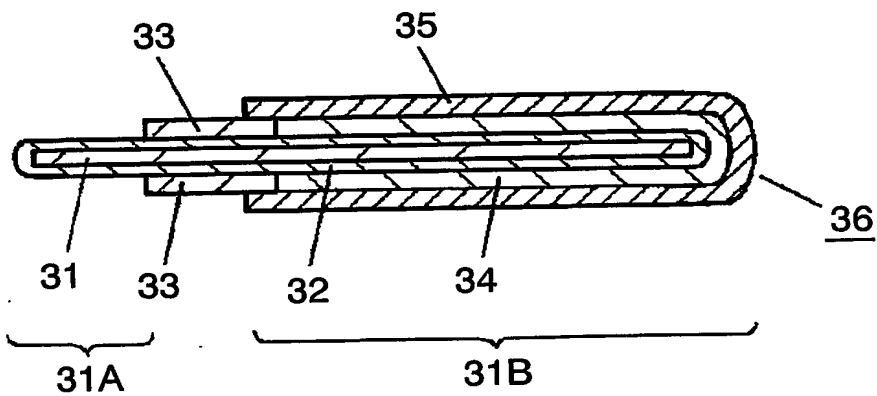


FIG. 6B



図面の参照符号の一覧表

1 1	アルミニウム箔
1 2	誘電体酸化皮膜層
1 3	陽極部
1 4	陰極部
1 5	絶縁帯層
1 6	固体電解質層
1 7	陰極層
1 8	コンデンサ素子
1 9	カーボン層
2 0	銀層
3 1	弁作用金属
3 1 A	陽極引き出し部
3 1 B	コンデンサ素子部
3 2	陽極酸化皮膜
3 3	絶縁テープ
3 4	固体電解質層
3 5	導電体層
3 6	コンデンサ素子

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01G9/04, 9/028, 9/025

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01G9/04, 9/028, 9/025

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-218524 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 August, 1992 (10.08.92), Full text; all drawings & US 5188767 A1	1-7
A	JP 2-264415 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 October, 1990 (29.10.90), Full text; all drawings & DE 68914955 C & EP 372519 A2 & US 5005107 A1 & KR 9210629 B	1-7
A	JP 5-47610 A (Hitachi AIC Inc.), 26 February, 1993 (26.02.93), Full text; all drawings (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 February, 2004 (09.02.04)

Date of mailing of the international search report
24 February, 2004 (24.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01G 9/04, 9/028, 9/025

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01G 9/04, 9/028, 9/025

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 4-218524 A (日立化成工業株式会社) 1992. 08. 10, 全文, 全図 & US 5188767 A1	1-7
A	J P. 2-264415 A (松下電器産業株式会社) 1990. 10. 29, 全文, 全図 & DE 68914955 C & EP 372519 A2 & US 5005107 A1 & KR 9210629 B	1-7
A	J P 5-47610 A (日立エーアイシー株式会社) 1993. 02. 26, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 09. 02. 2004

国際調査報告の発送日 24. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 大澤 孝次

5 R 7924

電話番号 03-3581-1101 内線 3565